



TITLE:

HOPG基板上における分子配列のモデリング

AUTHOR(S):

横山, 創一

CITATION:

横山, 創一. HOPG基板上における分子配列のモデリング. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 89-90

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197614>

RIGHT:

HOPG 基板上における分子配列のモデリング

Model study of molecular ordering on HOPG surface

工学研究科 合成・生物化学専攻 横山 創一

背景と目的

有機分子を用いた表面の機能化は分子デバイスへの応用が可能であり、広く注目を集めている。有機分子をデバイスに組み込むためにはナノレベルでの配列を制御することが重要である。これを解決する手法として自己組織化を用いたボトムアップ型の分子配列があげられ、この技術を利用することで様々な配列様式をもつ構造体が作製可能となる。本研究では、分子エレクトロニクスの応用が期待されているジアリールエテン分子を基板上に規則配列させ、その配列構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により解析した。得られた実測のデータを MM/MD 計算による配列モデルによって再現することで、配列を安定性させる要因に関する知見が得られる。さらに、異なった置換基やアルキル鎖を導入することによって配列形成へ与える影響を調査した。

検討内容

一般的に基板上における分子配列形成は分子間相互作用によって安定化されることが知られている。フォトクロミック分子であるジアリールエテンを HOPG 基板上に配列させるため、水素結合を形成することができるアミド基に加え、長鎖アルキル基を導入した。また置換基とアルキル鎖長の影響を調べるため、アミド基をエステル基に変えた化合物およびアルキル鎖長を変えた化合物を合成した。STM 測定によって得られた分子配列に対して、Materials Studio を用いて配列モデルを作成し、置換基が与える配列への影響を調査した。計算では適度な大きさの HOPG 基板を計算に含め、構造最適化プロセスの中で HOPG 基板の炭素原子の座標を固定する制限を加えた。また、分子間水素結合の影響を考慮することを目的として、MM/MD 計算の力場には DREIDING force field を採用した。STM 測定には PicoScan (Molecular Imaging) もしくは Agilent5500 (Agilent) を用いて、定電流モード、固液界面上で測定を行った。探針には Pt/Ir (8/2) 線をメカニカルカットで作製したものを用いた。

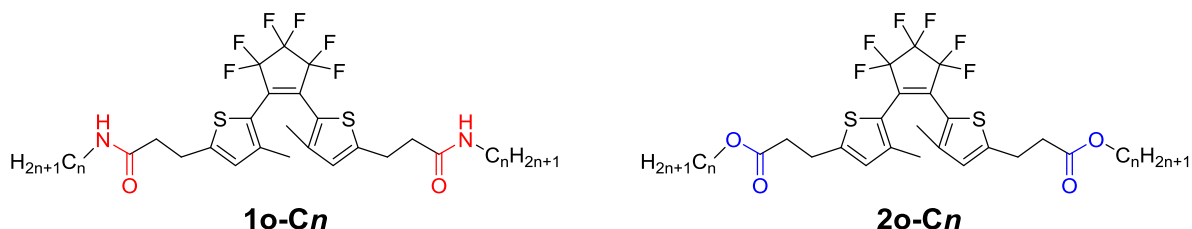


Figure 1. Molecular structure of diarylethene **1o-Cn** and **2o-Cn**.

結果と考察

ジアリールエテン **1o-Cn**、**2o-Cn** のオクタン酸溶液をそれぞれ HOPG 基板上に滴下し、STM を用いて液中観察を行った。アミド基を有するジアリールエテン **1o-Cn** は全て同じ配列構造を取ることが STM より判明した (Figure 2)。STM 像に見られる一つ一つの輝点からは二本のアルキル鎖が同じ方向に伸びている様子が確認され、またアルキル鎖は HOPG の格子軸にそっていることが判明した。これらの結果をもとに MM/MD 計算を行った結果、全てのジアリールエテンは平行型で、head-to-head 型の配向をもつ配列構造をとることが示唆された。得られたモデルのアミド基に注目すると同一直線状に乗り (Figure 2c, d の green line) ことが分かり、このことから水素結合ネットワークを形成することで配列が安定化していることが分かる。一方で、エステル基型ジアリールエテン **2o-Cn** の場合、ヘキサデシル基を有する **2o-C16** は配列を形成しなかったのに対して、**2o-C22** は配列を形成し、アルキル鎖長の増加に伴って分子間相互作用が増加し配列が安定化したものと考えられる。さらに **2o-C22** の配列構造は **1o-Cn** と異なっていることが STM 像より判明した。この配列構造を MM/MD 計算によりシミュレーションした結果、Figure 3d のような配列構造が示唆された。**1o-Cn** と同じ平行体ではあるが、エステル基に注目すると連続的でなく飛び飛びになっていることが分かる。これは、アミド基のような水素結合ネットワークが存在しないため、異なった配列を形成したと考えられる。このように水素結合を分子に付与することによって分子全体の相互作用が変わることによって分子配列が大きく変化することが判明した^{1,2}。

[1] S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem.*

Commun. **2014**, *50*, 5964-5966.

[2] Submitted to *Chem. Eur. J.*

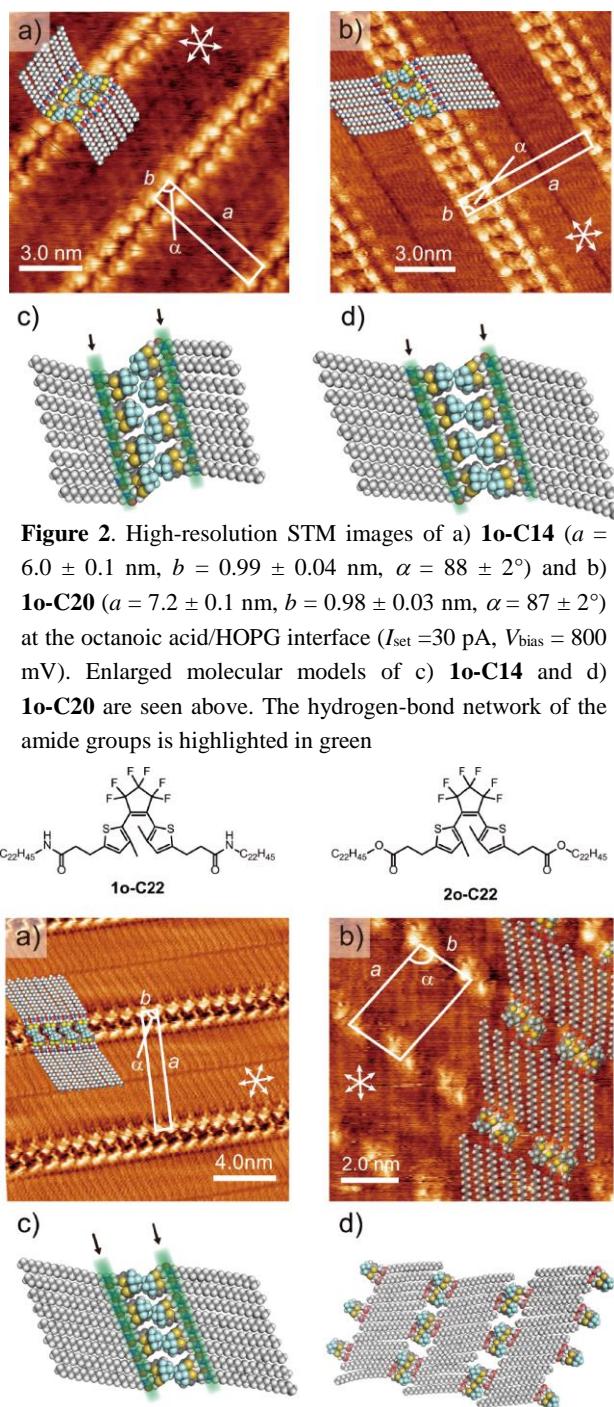


Figure 3. High-resolution STM image and molecular model of 2-D ordering of a) amide derivative **1o-C22** ($a = 7.6 \pm 0.1$ nm, $b = 1.00 \pm 0.01$ nm, $\alpha = 89.4 \pm 0.2^\circ$) and b) ester derivative **2o-C22** ($a = 3.6 \pm 0.1$ nm, $b = 2.1 \pm 0.1$ nm, $\alpha = 78 \pm 3^\circ$) at the octanoic acid/HOPG interface. Molecular models of c) **1o-C22** and d) **2o-C22**. The hydrogen-bond network of the amide groups is highlighted in green in the ordering of **1o-C22**. No hydrogen-bond network was observed in the ordering of **2o-C22**.